

file wpat

Selected file: WPAT

Welcome to Derwent World Patent Index, (c) Derwent Information Ltd  
UP (basic), UE(equiv), UA (poly), UB (chem) : updates thru 2005-45  
Last database update : 2005/07/16 (YYYY/MM/DD)

jp49000243/pn

\*\* SS 1: Results 1

prt fu img

1/1 WPAT - (C) Thomson Derwent

AN - 1974-21783V [12]

TI - Para-aminobenzoic acid and derivs. prepn - by heating terephthalic acid derivs

DC - B05

PA - (MITU ) MITSUBISHI CHEM IND LTD

- (MITS ) MITSUBISHI CHEMICAL INDS

NP - 2

NC - 1

PN - JP49000243 A 19740105 DW1974-12 \*

- JP78002852 B 19780201 DW1978-08

PR - 1972JP-0041534 19720425

IC - C07C-085/14 C07C-101/62

AB - JP49000243 A

p-Aminobenzoic acid and its derivs. are prepd. by heating p-(RO<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONHOH (I) or /p  
(RO<sub>2</sub>C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHO/2HM (II) (where R = H, hydrocarbon, alkyl or alk. earth metal). In an example, 8g.  
dimethylterephthalate in MeOH was added to a clarified mixt. of 8g NH<sub>2</sub>OH.HCl and 9g KOH in MeOH and  
the whole kept standing overnight at room temp. to ppt (II) (R = Me, M = K) (III). Heating 10g  
(III) 1 hr. at 200 degrees in an autoclave gave 5g Me p-aminobenzoate (IV). (I) (R = Me) (10g) was  
similarly heated to give 2.5g (IV).

MC - CPI: B10-B02A

UP - 1974-12

UE - 1978-08

st en



① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 49-243  
④公開日 昭49.(1974) 1. 5  
②特願昭 47-41534  
②出願日 昭47.(1972) 4. 25  
審査請求 未請求 (全 3頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類  
6754 43 16 6622

特 許 願 ②  
(2,000頁) 昭和 47 年 4 月 25 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1 発 明 の 名 称 アンチコウザン  
P-アミノ安息香酸またはその誘導体の製造方法

2 発 明 者  
住 所 東京都町田市鶴川四丁目4番8号  
氏 名 鈴 未 良 萌 (ほか 1 名)

3 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号  
氏 名 (396) 三菱化成工業株式会社  
代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代 理 人 〒100  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号 三菱化成工業株式会社内  
氏 名 (5881) 弁 理 士 木 邑 林 (ほか 2 名)

5 添付書類の目録  
(1) 明細書 1 通 (2) 委任状 1 通 特許願書 1 通



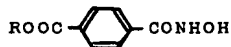
方式 変 更

47 041534

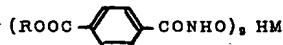
### 明 細 書

1 発 明 の 名 称  
P-アミノ安息香酸またはその誘導体の製造方法

2 特許請求の範囲  
一般式



あるいは一般式



(式中Rは水素原子、炭化水素基、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。)で示される化合物を加熱することを特徴とするP-アミノ安息香酸またはその誘導体の製造方法

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

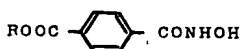
本発明はP-アミノ安息香酸またはその誘導

体の製造方法に関するものである。詳しくはP-カルボキシベンズヒドロキサム酸またはその誘導体を原料とするP-アミノ安息香酸またはその誘導体の製造方法に関する。

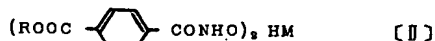
P-アミノ安息香酸は耐熱性樹脂の製造原料として、あるいは麻酔剤である塩酸プロカインの製造原料として重要である。

従来、P-アミノ安息香酸は、トルエンをニトロ化して得られるO-、及びP-ニトロトルエンの混合物からO-ニトロトルエンを分離除去した後、P-ニトロトルエンを酸化してP-ニトロ安息香酸となし、ついでこれを還元する方法がとられていた。しかしこの方法では多量のO-ニトロトルエンが生成するため、その分離操作を要し、かつ、目的物の収率も低かった。

本発明者らはP-アミノ安息香酸またはその誘導体を工業的に有利に製造することを目的として種々研究した結果、上記従来法とは全く異なる方法によりこの目的を達成した。即ち、本発明の要旨とするところは、一般式



あるいは一般式



(式中 R は水素原子、炭化水素基、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を示し、M はアルカリ土類金属を示す。)

で示される化合物を加熱することを特徴とする P-アミノ安息香酸またはその誘導体の製造方法に存する。

本発明の詳細を説明するに、本発明の原料として使用される前記 (I) 又は (II) の一般式で示される化合物としては種々のものが挙げられる。即ち、前記一般式 (I) 及び (II) において、R としては、水素原子、または置換基を有してもよい炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル基のようなアルキル基；ヒドロキシエチ

ル基のような置換アルキル基；フェニル基、トリル基のようなアリール基；ベンジル基のようなアラール基；シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基等が挙げられる。R はまたナトリウム、カリウム、リチウムのようなアルカリ金属、またはカルシウム、マグネシウム、バリウムのようなアルカリ土類金属であつてもよい。M はナトリウム、カリウム、リチウムのようなアルカリ金属、もしくはカルシウム、マグネシウム、バリウムのようなアルカリ土類金属である。

化合物を加熱処理するものである。加熱温度はとくに限られるものではないが、あまり低温では反応に長時間を要するので通常 80℃ 以上で行うのが有利であり、とくに 150~250℃ 程度の温度で実施するのが好適である。反応は溶媒をなしで充分円滑に実施することができるが、場合によつては 10 倍量程度までのアルコール、ケトン、エーテル、ベンゼンのような不活性溶媒の存在下で行うこともできる。これらの溶媒は微量の水を含んでいてもよい。なお、本反応は常圧においても加圧下においても実施し得る。また、上記の反応は間欠的にまたは連続的に実施することができる。本発明を実施する場合、前述のような方法、即ち、(I) 式または (II) 式で示される化合物を単離して使用する代りに、即ち、例えば、ジメチルテレフタレートと苛性カリウムの存在下、反応させることによつて生成する反応混合物からビス(P-メトキシカルボニルベンズヒドロキサム酸)水素カリウムを単離して使用する代りに、

特開昭49-243(2)

ル基のような置換アルキル基；フェニル基、トリル基のようなアリール基；ベンジル基のようなアラール基；シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基等が挙げられる。R はまたナトリウム、カリウム、リチウムのようなアルカリ金属、またはカルシウム、マグネシウム、バリウムのようなアルカリ土類金属であつてもよい。M はナトリウム、カリウム、リチウムのようなアルカリ金属、もしくはカルシウム、マグネシウム、バリウムのようなアルカリ土類金属である。

前記 (I) または (II) 式で示される原料物質は、例えばテレフタル酸のモノもしくはジエステル類または塩類をヒドロキシルアミンと反応させることにより工業的に有利に製造される。この際、過剰量のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物の存在下で反応を実施すれば、前記 (II) 式の化合物が得られ、これを酸で中和すれば前記 (I) 式の化合物が得られる。

本発明は、上記 (I) または (II) 式で示される

反応混合物をそのまま、あるいは場合により溶媒を分離した後、引続いて本法の加熱処理に付することでもできる。

上述のように本発明方法によれば、耐熱性樹脂の製造原料として、あるいは塩酸プロカインの製造原料として価値ある P-アミノ安息香酸を工業的に有利に製造することができる。

以下実施例にて本発明を明らかにする。

実施例 I

メタノール 40 ml に溶解したヒドロキシルアミン塩酸塩 8 g とメタノール 25 ml に溶解した水酸化カリウム 9 g を混合し、中和により生じた塩化カリウムを分別する。生成したヒドロキシルアミンのメタノール溶液に、メタノール 120 ml に溶解したジメチルテレフタレート 8 g を加えて室温にて一昼夜放置すると黄色の結晶が生じる。元素分析の結果、このものはビス(P-メトキシカルボニルベンズヒドロキサム酸)水素カリウムであり、収率はほぼ定量的であつた。

元素分析結果は次の通りである。

	C	H	N	K
計算値	50.46	4.00	6.54	9.13
分析値	50.18	4.00	6.87	9.47

この結晶10gをオートクレーブ中で200℃<sup>3分</sup>に加熱すると数分で炭酸ガスを発生する。

更に1時間加熱し、冷却して不純物を除きP-アミノ安息香酸メチル5gを得た。

#### 実施例2

実施例1で得たビス(P-メトキシカルボニルベンズヒドロキサム酸)水素カリウムを水中懸濁して酢酸で中和処理すると白色結晶が得られた。このものはP-メトキシカルボニルベンズヒドロキサム酸であり、融点は210℃を示した。

元素分析結果は次の通りである。

	C	H	N
計算値	55.38	4.65	7.18
分析値	55.50	4.70	7.17

P-メトキシカルボニルベンズヒドロキサム

特開昭47-243(3)

酸10gをオートクレーブ中で200℃に加熱すると数分で炭酸ガスを発生する。

更に1時間加熱し、冷却してP-アミノ安息香酸メチル2.5gを得た。

字訂正

特許出願人 三菱化成工業株式会社  
代理人 弁理士 木 邑 林  
ほか2名

#### 6 前記以外の代理人及び発明者

##### (1) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号 三菱化成工業株式会社内  
氏名 (6806) 弁理士 長 谷 川 一

住所 全 上  
氏名 (7060) 弁理士 横 倉 康 男

##### (2) 発明者

住所 ヒノシミサワ 東京都日野市三沢984番地の2/2  
氏名 大 塚 憲 一

#### 出願人の住所変更届

昭和47年 8月1日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1 事件の表示 昭和47年特許願第 41534 号

2 発明の名称

P-アミノ安息香酸またはその誘導体の製造方法

3 住所を変更したもの

事件との関係 出願人

旧住所 東京都千代田区丸の内二丁目3番1号

新住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(596) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代理人

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成工業株式会社内

(5881) 弁理士 木 邑 林